Die Kinetik der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ zwischen 0° und −130° C

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Falkultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Franz Matthes

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1933

Tag der Promotion: 12. JULI 1933

145

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung

Die Bildung von Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd und Sauerstoff ist von Bodenstein und Mitarbeitern [1] in dem Temperaturgebiet zwischen 0 und 390°C eingehend untersucht worden. Hierbei wurde festgestellt, dass die Reaktion nach der dritten Ordnung verläuft und einen Temperaturkoeffizienten hat, der kleiner als eins ist. Der Temperaturkoeffizient wird zwar bei steigender Temperatur grösser, hat aber auch bei 390°C noch nicht die eins erreicht. Die Versuche von Bodenstein [2] wurden so angestellt, dass in einem Reaktionsgefäss Stickoxyd und Sauerstoff gemischt wurden, und der Reaktionsverlauf durch Messung der Druckabnahme an einem Bromnaphthalinmanometer verfolgt wurde. Die angewandten Drucke waren 7 bis 15 mm Stickoxyd und 3,5 bis 13 mm Sauerstoff.

Bei tiefen Temperaturen (bis -194°C) wurden Messungen von Briner, Pfeiffer und Malet [3] ausgeführt. Die Messmethode war von der Bodenstein'schen verschieden. Es wurde strömend gearbeitet und stets mit einem grossen Zusatz von Stickstoff. Die Autoren führten zwei Reihen von Versuchen durch. Die eine mit 1% Stickoxyd und Luft, die andere mit 2% Stickoxyd, 4% Sauerstoff und 94% Stickstoff. Das Reaktionsgemisch wurde durch Absorptionsflüssigkeiten geleitet und durch Analyse der Ablauf der Reaktion festgestellt.

Die Versuchsgenauigkeit bei Briner war nicht sehr gross. Wegen der Wichtigkeit des Problems - die Stickoxydoxydation ist die einzige Reaktion, deren Temperaturkoeffizient kleiner als eins ist - war es zweckmässig, die Messungen bis herab zu möglichst tiefen Temperaturen nochmals durchzuführen. Es sollte festgestellt werden, wie sich der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur ändert, und ob irgendwelche Änderungen im Reaktionsverlauf eintreten.

1) Bodenstein u. Wachenheim, Z.Elektrochem. 24, 183, (1918)
2) Bodenstein u. Lindner, Z. phys. Chem. 100, 87, (1922)
3) Briner, Pfeiffer, Malet, Journ. chem. phys. 21, 25, (1924)

Apparatur und Ausführung der Versuche

Der Reaktionsverlauf wurde wie bei den Untersuchungen von Bodenstein durch Messung der Druckabnahme an einem Bromnaphthalinmanometer verfolgt. Da nur kleine Drucke angewendet wurden, (der Gesamtdruck stieg nie über 3,9 mm Hg), wurde zur Steigerung der Messgenauigkeit ein schräggestelltes Manometer verwendet, das mit einem Simon'schen Differentialmanometer [4]) geeicht war. Das Manometer stand so, dass 1 mm seiner Skala 0,0097 mm Hg entsprach. Die Drucke konnten so auf $\pm$ 1/1000 mm Hg abgelesen werden.

Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung gibt Figur 1. Das Reaktionsgefäss (RG) war ein zylindrisches Durangefäss von 318 ccm Inhalt mit zwei kapillaren Ansätzen. Es war in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit dem Manometer und den Vorratsgefässen für Stickoxyd und Sauerstoff bzw. der Pumpleitung verbunden.

Die Gase wurden folgendermassen hergestellt: Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33%iger Kalilauge entwickelt, dann durch ein geheiztes Palladiumasbestrohr und eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Das Stickoxyd wurde in einem Gasentwicklungskolben aus nitroser Schwefelsäure und Quecksilber dargestellt, ausgefroren und aus einem Gefäss, das auf -100 bis -110°C gehalten wurde, in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Es wurde dann in eine 5-Liter Kugel verdampft, die als Vorratsgefäss diente.

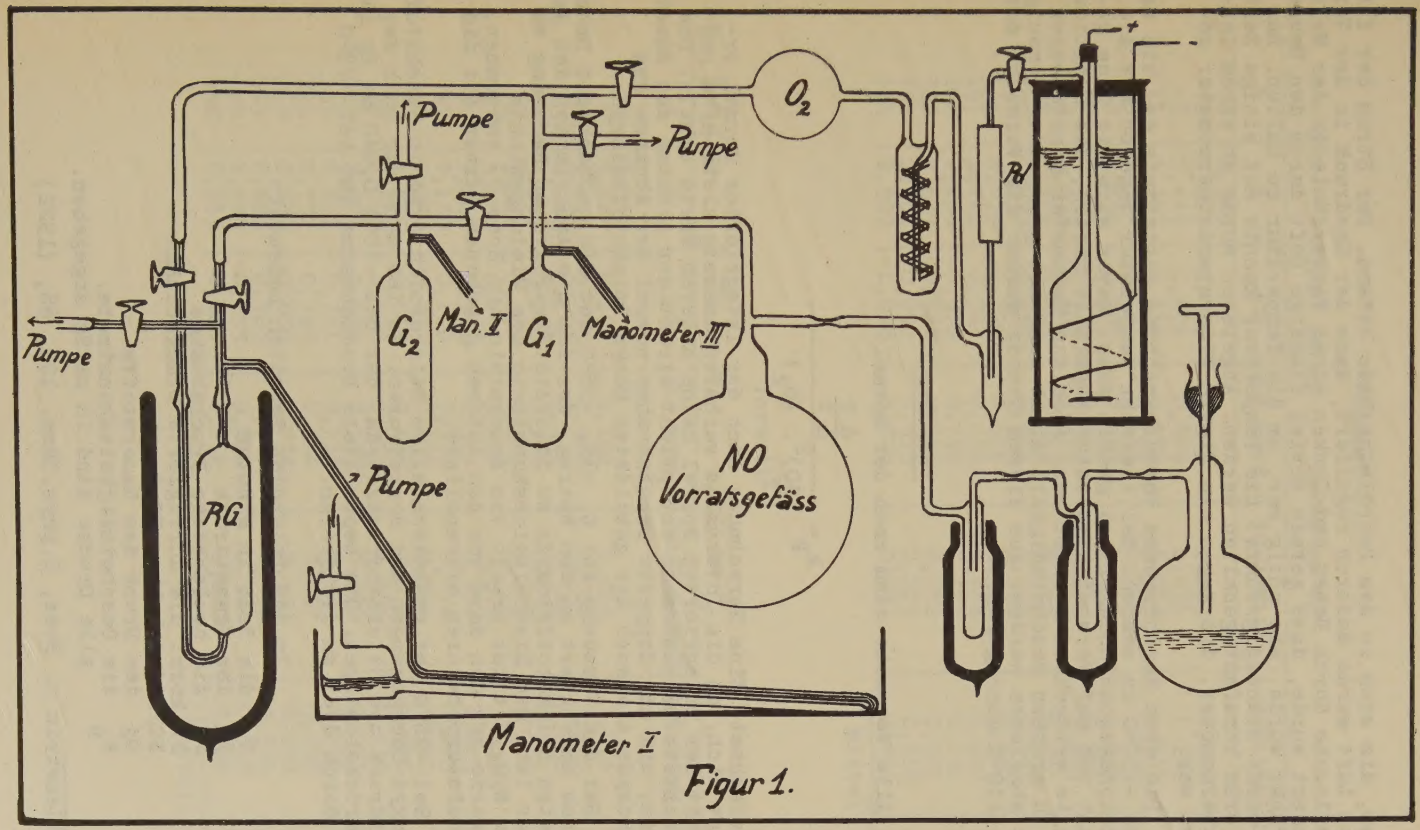
Die Reaktion setzt so schnell ein, dass die Anfangsdrucke der Gase besonders bestimmt werden mussten. Das geschah auf folgende Weise. Die Gase wurden aus den Vorratsgefässen zunächst in zwei kleinere Gefässe (G_1 und G_2) übergeführt (s.Fig.), in denen sie einen Druck von etwa 4mm Hg hatten, der an den dem Manometer I analog gebauten Manometern II und III abgelesen wurde. Dann wurde ein Gas - Sauerstoff - in das Reaktionsgefäss eingelassen und der Druck direkt am Manometer I abgelesen. Anschliessend wurde das zweite Gas - Stickoxyd - eingelassen und der Anfangsdruck dieses Gases aus dem zurückbleibenden Druck in dem Gefäss G_2 bestimmt.

Um den Dampfdruck des Bromnaphthalins möglichst klein zu halten, und auch um Messfehler durch Temperaturschwankungen auszuschalten, die sich bei den schrägen Manometern schon sehr bemerkbar machen, waren die Manometer in flache Kästen eingebaut, die mit Eis gefüllt werden konnten.

Die Versuchstemperaturen waren: 0, -19, -35, -78, -85, -90, -95, -104 und -130 Grad C.

Als Thermostat für das Reaktionsgefäss diente ein Dewargefäss von 9 cm Breite und 25 cm Tiefe. Bei 0°C diente als Temperaturbad ein Gemisch von feingestossenem Eis mit Wasser. Zur Herstellung von -19°C wurde eine Eis-Kochsalz-Mischung verwendet und bei -35°C das Eutektikum von Kaliumkarbonat und Eis, das durch Abkühlen einer 50%igen Kaliumkarbonatlösung erhalten wurde. Die Temperatur -78°C wurde durch Beschickung des Thermostaten mit einer Mischung von Alkohol und Kohlensäureschnee erhalten. Zwischen -85 und -130°C wurde als Badflüssigkeit Petroläther angewendet, der durch flüssige Luft gekühlt wurde. Die flüssige Luft war in einer Vorratsflasche, aus der sie durch einen Dewarheber in eine Kühlschlange

4) Simon u. Ruhemann, Z. phys. Chem. 129, 325, (1927)


Pumpe
Pumpe
O_2
Pumpe
Pumpe
G_2
Man. II
G_1
Manometer III
NO
Vorratsgefäss
RG
Pumpe
Manometer I

Figur 1.

floss, die sich in dem Petroläther bade befand. Der Strom der flüssigen Luft wurde dadurch reguliert, dass der Gasdruck in der Vorratsflasche durch Heben und Senken einer Wassersäule in der Weise geändert wurde, dass gerade soviel flüssige Luft durch den Heber gedrückt wurde, wie nötig war, um die Temperatur zu halten. Das Bad wurde ständig gerührt. Die Temperatur konnte auf einige Zehntel Grad konstant gehalten werden. Abgelesen wurde an einem Pentanthermometer, das gegen ein Platin-Widerstandsthermometer geeicht war.

Die eben beschriebene Versuchsmethode gestattete es, bis herab zu -130°C zu messen. Bei tieferer Temperatur dagegen war die Reaktionsgeschwindigkeit so gross, dass, bevor sich die Gase gemischt und auf Versuchstemperatur abgekühlt hatten, die Reaktion bereits weitgehend beendet war. Auch das Manometer konnte wegen der zu grossen Geschwindigkeit nicht mehr mit genügender Genauigkeit abgelesen werden. Aus diesem Grunde wurden die Versuche nur bis -130°C durchgeführt.

Versuche

Alle Versuche sind nach der Formel:

$$k_p = \frac{\frac{\Delta P}{\Delta t}}{\left(\frac{NO}{2}\right)^2 \cdot (O_2)}$$

ausgerechnet. Eine Berechnung nach der integrierten Formel erübrigt sich, da die Intervalle verhältnismässig klein sind und man mit der integrierten Formel keine anderen Werte erhält. Die beobachtete Druckabnahme entspricht direkt der Abnahme des Sauerstoffs, und die doppelte Druckabnahme sowohl der Abnahme des Stickoxyds als auch der gebildeten Menge Stickstoffdioxyd.

Bei den Versuche bei 0, -19, -35°C ist die beobachtete Druckabnahme korrigiert um den Betrag, der für die Assoziation des gebildeten Stickstoffdioxyds zu Stickstofftetroxyd in Rechnung zu setzen ist. Die Dissoziationskonstante des Gleichgewichts $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ist der Arbeit von Bodenstein und Boes 5) entnommen, sie wurde aus den dort von den Autoren gegebenen Werten für die Versuchstemperaturen extrapoliert.

Bei -78°C ist praktisch alles Stickstoffdioxyd in Stickstofftetroxyd übergegangen und ausgefroren. Es ist dann nur noch der Dampfdruck des Stickstofftetroxyds, der bei -78°C 0,040 mm Hg ist, zu berücksichtigen. Die beobachtete Druckabnahme ist bei -78°C also durch drei zu dividieren.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

t die Zeit in Minuten
P den Gesamtdruck
ΔP die beobachtete Druckabnahme
ΔP korr. die korrigierte Druckabnahme
NO/2 den halben NO Druck
O_2 den Druck des Sauerstoffs
k_p die Geschwindigkeitskonstante.
Alle Drucke sind in mm Hg angegeben.

5) Bodenstein u. Boes, Z.phys.Chem. 100, 68, (1922)

Versuch 1

T = 0°C 2,277 mm NO 1,268 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	NO/2 Mittel	O_2Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,545					
6	3,465	0.080	0.078	1,100	1,229	
8	3,443	0,102	0,099	1,051	1,180	8,05
11	3,407	0,138	0,132	1,024	1,153	9,09
15	3,364	0,181	0,172	0,987	1,116	9,21
28	3,256	0,289	0,269	0,919	1,048	8,42
42	3,167	0,378	0,345	0,832	0,961	8,17
62	3,058	0,487	0,437	0,748	0,877	9,35
82	2,982	0,563	0,499	0,671	0,800	8,60
107	2,910	0,635	0,556	0,612	0,741	8,23
142	2,836	0,709	0,616	0,553	0,682	8,22
197	2,748	0,797	0,686	0,488	0,617	8,66
262	2,666	0,879	0,749	0,422	0,551	9,90
322	2,617	0,928	0,786	0,372	0,501	8,90
442	2,553	0,992	0,835	0,329	0,458	8,23
562	2,507	1,038	0,870	0,287	0,416	8,52
					Mittel:	8,72

Versuch 2

T = 0°C 2,231 mm NO 1,317 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	NO/2 Mittel	O_2Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,548					
6	3,443	0,105	0,102	1,065	1,266	
8,5	3,418	0,130	0,126	1,002	1,203	7,98
10,5	3,396	0,152	0,147	0,980	1,181	9,25
15	3,352	0,196	0,186	0,950	1,151	8,35
20	3,311	0,237	0,223	0,912	1,113	8,00
27	3,257	0,291	0,270	0,870	1,071	8,28
35	3,206	0,342	0,314	0,824	1,025	7,91
47	3,140	0,408	0,370	0,774	0,975	8,00
60	3,077	0,471	0,424	0,719	0,920	8,73
70	3,035	0,513	0,458	0,675	0,876	8,51
85	2,980	0,568	0,503	0,636	0,837	8,87
105	2,923	0,625	0,549	0,590	0,791	8,35
155	2,817	0,731	0,634	0,525	0,726	8,50
200	2,752	0,796	0,684	0,457	0,658	8,10
260	2,689	0,859	0,734	0,407	0,608	8,30
345	2,625	0,923	0,783	0,358	0,559	8,05
430	2,575	0,973	0,821	0,314	0,515	8,80
530	2,535	1,013	0,852	0,280	0,481	8,23
					Mittel:	8,37

Versuch 6

T = 0°C 1,808 mm NO 1,606 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,414					
6	3,325	0,089	0.087	0,861	1,563	
7,5	3,310	0,104	0,101	0,810	1,512	9,40
10	3,291	0,123	0,120	0,794	1,496	8,05
15	3,251	0,163	0,156	0,766	1,468	8,35
20	3,216	0,198	0,187	0,733	1,435	8,05
30	3,153	0,261	0,244	0,689	1,391	8,63
40	3,099	0,315	0,291	0,637	1,339	8,66
60	3,018	0,396	0,360	0,579	1,281	8,03
75	2,962	0,452	0,407	0,521	1,223	9,45
95	2,907	0,507	0,453	0,474	1,176	8,71
120	2,847	0,567	0,502	0,427	1,129	9,55
150	2,794	0,620	0,545	0,381	1,083	9,08
190	2,744	0,670	0,585	0,339	1,041	8,35
250	2,689	0,725	0,629	0,297	0,999	8,62
320	2,641	0,773	0,667	0,256	0,958	8,65
385	2,602	0,812	0,697	0,222	0,924	8,25
					Mittel:	8,65

Versuch 7

T = 0°C 2,203 mm NO 1,303 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,506					
7	3,367	0,139	0,134	1,035	1,236	
9	3,346	0,160	0,152	0,959	1,160	8,52
12	3,318	0,188	0,178	0,937	1,138	8,68
15	3,292	0,214	0,202	0,912	1,113	8,65
22	3,234	0,272	0,253	0,875	1,076	8,85
32	3,171	0,335	0,309	0,821	1,022	8,12
44	3,107	0,399	0,363	0,766	0,967	7,95
55	3,054	0,452	0,407	0,717	0,918	8,49
65	3,010	0,496	0,444	0,677	0,878	9,21
83	2,949	0,557	0,494	0,633	0,834	8,32
107	2,885	0,621	0,546	0,582	0,783	8,17
137	2,822	0,684	0,596	0,531	0,732	8,10
173	2,760	0,746	0,645	0,482	0,683	8,60
238	2,681	0,825	0,707	0,426	0,627	8,40
					Mittel:	8,47

Versuch 9

T = -19°C 2,482 mm NO 1,239 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p.10^3$
0	3,721					
4	3,561	0,160	0,134	0,174	0,172	
6,5	3,513	0,208	0,171	1,089	1,087	1,15
10	3,443	0,278	0,219	1,046	1,044	1,20
14,5	3,363	0,358	0,274	0,994	0,993	1,24
20	3,281	0,440	0,330	0,939	0,937	1,23
26	3,195	0,526	0,386	0,883	0,881	1,31
35	3,091	0,630	0,452	0,822	0,820	1,32
50	2,968	0,753	0,532	0,749	0,747	1,27
65	2,875	0,846	0,590	0,680	0,678	1,23
120	2,650	1,071	0,729	0,582	0,580	1,29
190	2,505	1,216	0,816	0,469	0,467	1,21
255	2,419	1,302	0,868	0,399	0,397	1,26
310	2,368	1,353	0,899	0,358	0,356	1,23
					Mittel:	1,24

Versuch 10

T = -19°C 2,726 mm NO 0,912 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p.10^3$
0	3,638					
3,5	3,498	0,140	0,118	1,304	0,853	
5	3,465	0,173	0,141	1,234	0,783	1,28
8,5	3,402	0,236	0,189	1,198	0,747	1,28
13	3,329	0,309	0,241	1,148	0,697	1,26
20	3,235	0,403	0,305	1,090	0,639	1,20
29	3,128	0,510	0,376	1,023	0,572	1,32
40	3,032	0,606	0,438	0,956	0,505	1,22
56	2,924	0,714	0,507	0,891	0,440	1,23
90	2,774	0,864	0,601	0,814	0,363	1,15
160	2,582	1,056	0,719	0,703	0,252	1,35
235	2,487	1,151	0,778	0,615	0,164	1,27
329	2,410	1,228	0,824	0,562	0,111	1,25
					Mittel:	1,26

Versuch 11

T = -19°C 2,566 mm NO 1,049 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,615					
4	3,567	0,048	0,044	1,261	1,027	
6	3,524	0,091	0,079	1,222	0,988	1,20
9	3,463	0,152	0,128	1,180	0,946	1,24
13	3,390	0,225	0,182	1,128	0,894	1,19
18	3,308	0,307	0,240	1,072	0,838	1,21
25	3,210	0,405	0,307	1,010	0,776	1,21
34	3,094	0,521	0,379	0,940	0,706	1,28
49	2,964	0,651	0,467	0,860	0,626	1,27
76	2,793	0,822	0,575	0,762	0,528	1,30
116	2,641	0,974	0,669	0,661	0,427	1,26
181	2,493	1,122	0,759	0,569	0,335	1,28
230	2,428	1,187	0,799	0,504	0,270	1,19
270	2,389	1,226	0,822	0,473	0,239	1,27
					Mittel:	1,24

Versuch 12

T = -19°C 2,921 mm NO 0,609 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^3$
0	3,530					
4	3,478	0,052	0,048	1,437	0,585	
6	3,444	0,086	0,076	1,399	0,547	1,31
9	3,398	0,132	0,112	1,367	0,515	1,25
13,5	3,335	0,195	0,160	1,325	0,473	1,28
18	3,281	0,249	0,199	1,282	0,430	1,23
24	3,214	0,316	0,245	1,239	0,387	1,29
34	3,133	0,397	0,301	1,188	0,336	1,18
49	3,037	0,493	0,365	1,128	0,276	1,22
79	2,903	0,627	0,452	1,053	0,201	1,30
115	2,815	0,715	0,508	0,981	0,129	1,25
					Mittel:	1,26

Versuch 13

T = -35°C 2,398 mm NO 1,132 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,530					
4	3,373	0,157	0,109	1,145	1,078	
6	3,308	0,222	0,148	1,070	1,003	1,70
8	3,250	0,280	0,182	1,034	0,967	1,66
10	3,195	0,335	0,215	1,001	0,934	1,77
12	3,145	0,385	0,244	0,970	0,903	1,70
15	3,078	0,452	0,281	0,937	0,870	1,62
19	3,001	0,529	0,326	0,896	0,829	1,69
24	2,918	0,612	0,372	0,850	0,783	1,62
30	2,835	0,695	0,419	0,804	0,737	1,64
40	2,726	0,804	0,479	0,750	0,683	1,56
58	2,571	0,959	0,564	0,678	0,611	1,68
86	2,417	1,113	0,649	0,593	0,526	1,64
129	2,264	1,266	0,731	0,509	0,442	1,66
185	2,147	1,383	0,795	0,436	0,369	1,63
245	2,064	1,466	0,839	0,382	0,315	1,60
					Mittel:	1,65

Versuch 14

T = -35°C 2,515 mm NO 1,154 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,669					
4	3,463	0,206	0,138	1,189	1,085	
6	3,398	0,271	0,177	1,100	0,996	1,62
8	3,335	0,334	0,214	1,062	0,958	1,71
10	3,280	0,389	0,246	1,028	0,924	1,64
12	3,232	0,437	0,273	0,999	0,895	1,51
15	3,162	0,507	0,313	0,965	0,861	1,66
19	3,085	0,584	0,356	0,924	0,820	1,54
24	3,000	0,669	0,404	0,878	0,774	1,61
30	2,912	0,757	0,453	0,830	0,726	1,63
42	2,778	0,891	0,527	0,768	0,664	1,58
58	2,642	1,027	0,602	0,694	0,590	1,65
85	2,488	1,181	0,686	0,614	0,510	1,62
135	2,315	1,354	0,779	0,526	0,422	1,59
178	2,221	1,448	0,830	0,454	0,350	1,64
228	2,146	1,523	0,871	0,408	0,304	1,62
					Mittel:	1,62

Versuch 15

T = -35°C 2,618 mm NO 0,947 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,565					
4	3,380	0,185	0,126	1,246	0,884	
6	3,315	0,250	0,164	1,164	0,802	1,75
8	3,257	0,308	0,198	1,128	0,766	1,75
10	3,206	0,359	0,229	1,096	0,734	1,75
12	3,157	0,408	0,256	1,067	0,705	1,54
15,25	3,088	0,477	0,296	1,033	0,671	1,72
19,5	3,013	0,552	0,338	0,992	0,630	1,60
25	2,933	0,632	0,383	0,949	0,587	1,55
31	2,855	0,710	0,426	0,905	0,543	1,61
42	2,739	0,826	0,491	0,851	0,489	1,67
50	2,674	0,891	0,527	0,800	0,438	1,60
80	2,496	1,069	0,625	0,733	0,371	1,64
124	2,340	1,225	0,709	0,642	0,280	1,65
174	2,234	1,331	0,767	0,571	0,209	1,70
224	2,168	1,397	0,803	0,524	0,162	1,62
					Mittel:	1,65

Versuch 16

T = -35°C 2,767 mm NO 0,791 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,558					
4	3,386	0,172	0,117	1,326	0,733	
6	3,326	0,232	0,153	1,249	0,656	1,76
8	3,273	0,285	0,185	1,215	0,622	1,74
10	3,225	0,333	0,214	1,185	0,592	1,74
13	3,159	0,399	0,252	1,151	0,558	1,73
17	3,082	0,476	0,295	1,109	0,516	1,69
23	2,998	0,570	0,348	1,063	0,470	1,66
30,5	2,894	0,664	0,401	1,010	0,417	1,66
45	2,759	0,799	0,476	0,946	0,353	1,64
59	2,666	0,892	0,527	0,883	0,290	1,61
87	2,538	1,020	0,597	0,822	0,229	1,62
122	2,439	1,119	0,652	0,760	0,167	1,63
160	2,368	1,190	0,690	0,713	0,120	1,64
					Mittel:	1,67

Versuch 18

T = -78°C 2,243 mm NO 1,145 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,388					
5	3,112	0,276	0,092	1,036	1,059	
6,5	2,944	0,444	0,148	0,962	0,985	4,10
9	2,744	0,644	0,215	0,901	0,924	3,58
11	2,580	0,808	0,269	0,840	0,863	4,44
14	2,372	1,016	0,339	0,778	0,801	4,80
18	2,174	1,214	0,405	0,710	0,733	4,47
23	1,987	1,401	0,467	0,646	0,669	4,44
31	1,802	1,586	0,529	0,584	0,607	3,74
41	1,625	1,763	0,588	0,524	0,547	3,94
53	1,456	1,932	0,644	0,466	0,489	4,40
65	1,347	2,041	0,680	0,420	0,443	3,84
85	1,203	2,185	0,728	0,378	0,401	4,19
105	1,110	2,278	0,759	0,339	0,362	3,73
135	0,984	2,404	0,801	0,302	0,325	4,72
195	0,832	2,556	0,852	0,256	0,279	4,65
315	0,671	2,717	0,906	0,203	0,226	4,83
450	0,585	2,803	0,934	0,162	0,185	4,27
					Mittel:	4,26

Versuch 21

T = -78°C 2,326 mm NO 1,057 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,383					
4	3,106	0,277	0,092	1,077	0,971	
5,5	2,923	0,460	0,153	1,001	0,895	4,54
8	2,694	0,689	0,230	0,932	0,826	4,30
10,5	2,535	0,848	0,283	0,867	0,761	3,72
13	2,402	0,981	0,327	0,818	0,712	3,70
16	2,241	1,142	0,381	0,769	0,663	4,58
21	2,035	1,348	0,449	0,708	0,602	4,50
27	1,876	1,507	0,502	0,684	0,542	3,88
32	1,760	1,623	0,541	0,602	0,496	4,35
42	1,593	1,790	0,597	0,554	0,448	4,07
52	1,468	1,915	0,638	0,506	0,400	4,00
62	1,361	2,022	0,674	0,467	0,361	4,58
80	1,221	2,162	0,721	0,426	0,320	4,50
110	1,088	2,295	0,765	0,380	0,274	3,72
160	0,918	2,465	0,822	0,330	0,224	4,68
235	0,783	2,600	0,867	0,279	0,173	4,45
					Mittel:	4,24

Versuch 23

T = -78°C 2,281 mm NO 0,893 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,174					
4	2,953	0,221	0,074	1,064	0,816	
5	2,865	0,309	0,103	1,013	0,765	3,74
6	2,791	0,383	0,128	0,986	0,738	3,49
8	2,633	0,541	0,180	0,947	0,699	4,15
10,5	2,472	0,702	0,234	0,894	0,646	4,19
14	2,293	0,881	0,294	0,837	0,589	4,15
17	2,150	1,024	0,341	0,784	0,536	4,76
22	1,990	1,184	0,395	0,733	0,485	4,15
28	1,846	1,328	0,443	0,682	0,434	3,97
34	1,737	1,437	0,479	0,640	0,392	3,75
39	1,655	1,519	0,506	0,609	0,361	4,03
45	1,581	1,593	0,531	0,583	0,335	3,66
55	1,454	1,720	0,573	0,549	0,301	4,62
70	1,331	1,843	0,614	0,508	0,260	4,07
85	1,239	1,935	0,645	0,472	0,224	4,14
110	1,114	2,060	0,687	0,435	0,187	4,75
145	1,016	2,158	0,719	0,398	0,150	3,85
205	0,899	2,275	0,758	0,363	0,115	4,29
					Mittel:	4,10

Versuch 24

T = -78°C 1,260 mm NO 2,065 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10^2$
0	3,325					
4	3,126	0,199	0,066	0,557	1,992	
5	3,072	0,253	0,084	0,515	1,950	3,48
7	2,966	0,359	0,120	0,488	1,923	3,93
9,5	2,849	0,476	0,159	0,451	1,886	4,06
12	2,753	0,572	0,191	0,415	1,850	4,01
14,5	2,673	0,652	0,217	0,386	1,821	3,84
18	2,575	0,750	0,250	0,357	1,792	4,13
21,5	2,496	0,829	0,276	0,327	1,762	3,95
25	2,431	0,894	0,298	0,303	1,738	3,95
28	2,377	0,948	0,316	0,283	1,718	4,36
33	2,309	1,016	0,339	0,263	1,698	3,92
38	2,247	1,078	0,359	0,241	1,671	4,11
43	2,196	1,129	0,376	0,223	1,658	4,13
55	2,115	1,210	0,403	0,201	1,636	3,41
65	2,049	1,276	0,425	0,176	1,611	4,41
80	1,978	1,347	0,449	0,153	1,588	4,30
100	1,910	1,415	0,472	0,130	1,565	4,33
125	1,856	1,464	0,490	0,109	1,544	3,93
					Mittel:	4,01

Bei den Versuchen bei -19 und -35°C hat das gebildete Stickstoffdioxyd bzw. -Tetroxyd noch einen so grossen Dampfdruck, dass keine Kondensation eintritt. Bei -78°C beträgt jedoch der Dampfdruck nur noch 0,040 mm Hg, sodass also, wenn sich einmal 0,04 mm gebildet haben, alles übrige ausfrieren muss. Bei den angewendeten Drucken geht die Kondensation praktisch momentan vor sich, verfälscht die Messergebnisse also nicht. Wenn man nach den üblichen Ansätzen rechnet, so hat unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine Molekel in ungefähr 1/50 sec. die Wand erreicht.

Unterhalb von -78°C trat eine Unregelmässigkeit im Verlauf der Versuche ein, und zwar derart, dass die Druckänderungen größer wurden und es nicht mehr möglich war, irgendwelche Konstanten auszurechnen. Diese Unregelmässigkeiten im Gang der Versuche blieben bis -100°C bestehen. Von -104°C ab war der Reaktionsverlauf wieder gleichmässig, doch wurden jetzt 4 NO auf 1 O_2 verbraucht. Das lässt sich nur so deuten, dass jetzt N_2O_3 an Stelle von N_2O_4 an der Wand kondensiert.

Man kann von jetzt an natürlich wieder nach der alten Formel rechnen. Die beobachtete Druckabnahme muss lediglich durch 5 dividiert werden (es verschwinden jetzt 5 Volumina). Auf die Frage, weshalb unterhalb von -104°C N_2O_3 ausfriert und nicht mehr N_2O_4, wird in der Diskussion noch näher eingegangen werden.

In den nächsten Tabellen folgen nunmehr die Versuche bei -104 und -130°C.

Versuch 34

T = -104°C 2,243 mm NO 0,755 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	2,998					
4	2,339	0,659	0,132	0,990	0,689	
5	2,081	0,917	0,183	0,807	0,598	1,31
6	1,896	1,102	0,220	0,719	0,554	1,29
7	1,751	1,247	0,249	0,653	0,521	1,31
8	1,641	1,357	0,271	0,602	0,495	1,23
10	1,477	1,521	0,304	0,547	0,468	1,18
12	1,347	1,651	0,330	0,488	0,438	1,24
14	1,237	1,762	0,352	0,440	0,414	1,37
18	1,095	1,903	0,381	0,389	0,389	1,23
21	1,011	1,987	0,397	0,344	0,366	1,23
26	0,908	2,090	0,418	0,307	0,348	1,28
31	0,811	2,167	0,433	0,271	0,330	1,24
36	0,773	2,225	0,445	0,244	0,316	1,28
					Mittel:	1,27

Versuch 35

T = -104°C 2,255 mm NO 0,743 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	2,998					
4	2,337	0,661	0,132	0,996	0,677	
5	2,080	0,918	0,184	0,812	0,565	1,39
6	1,893	1,105	0,221	0,723	0,541	1,31
7	1,748	1,250	0,250	0,657	0,508	1,32
8	1,635	1,363	0,273	0,605	0,482	1,30
10	1,471	1,527	0,305	0,550	0,454	1,16
12	1,341	1,657	0,331	0,492	0,425	1,26
14	1,227	1,771	0,354	0,443	0,401	1,46
18	1,093	1,905	0,381	0,393	0,376	1,16
21,5	1,004	1,994	0,399	0,348	0,353	1,20
25	0,918	2,080	0,416	0,313	0,336	1,15
36	0,762	2,236	0,447	0,265	0,312	1,29
					Mittel:	1,27

Versuch 38

T = 104°C 2,529 mm NO 0,473 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	3,002					
4	2,518	0,484	0,098	1,168	0,425	
5	2,263	0,739	0,148	1,020	0,351	1,40
6	2,084	0,918	0,184	0,933	0,307	1,34
7	1,949	1,053	0,211	0,870	0,276	1,29
8	1,836	1,166	0,233	0,821	0,251	1,30
9	1,747	1,255	0,251	0,781	0,231	1,28
10	1,675	1,327	0,265	0,749	0,215	1,16
12	1,561	1,441	0,288	0,712	0,197	1,15
14	1,472	1,530	0,306	0,671	0,176	1,14
17	1,362	1,640	0,328	0,631	0,156	1,18
20	1,271	1,731	0,346	0,591	0,136	1,28
25	1,153	1,849	0,370	0,549	0,115	1,38
30	1,074	1,928	0,386	0,509	0,095	1,30
					Mittel:	1,27

Versuch 40

T = 104°C 2,390 mm NO 0,902 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	3,292					
4	2,538	0,754	0,151	1,044	0,827	
5	2,207	1,085	0,217	0,827	0,718	1,34
6	1,978	1,314	0,263	0,715	0,662	1,36
7	1,806	1,486	0,297	0,635	0,622	1,36
8	1,677	1,615	0,323	0,575	0,592	1,33
9	1,580	1,712	0,342	0,530	0,570	1,19
10	1,498	1,794	0,359	0,494	0,552	1,26
12,5	1,363	1,929	0,386	0,450	0,530	1,01
15	1,249	2,043	0,409	0,400	0,505	1,14
19	1,105	2,187	0,437	0,349	0,479	1,20
22,5	1,016	2,276	0,455	0,303	0,456	1,23
28	0,914	2,378	0,476	0,264	0,437	1,25
33	0,841	2,451	0,490	0,229	0,419	1,27
43	0,741	2,551	0,510	0,195	0,402	1,31
					Mittel:	1,25

Versuch 42

T = -130°C 2,392 mm NO 0,749 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$ Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	3,141					
4	2,012	1,129	0,226	0,970	0,636	
4,5	1,722	1,419	0,284	0,686	0,494	5,00
5	1,522	1,589	0,318	0,594	0,448	4,30
5,5	1,426	1,715	0,343	0,535	0,419	4,17
6	1,323	1,818	0,364	0,489	0,396	4,43
7	1,149	1,992	0,398	0,434	0,368	4,90
8	1,028	2,113	0,423	0,375	0,339	5,25
10	0,881	2,260	0,452	0,321	0,312	4,51
12	0,786	2,355	0,471	0,273	0,288	4,42
15	0,688	2,453	0,491	0,234	0,268	4,75
20	0,585	2,556	0,511	0,194	0,248	4,29
30	0,475	2,666	0,533	0,152	0,227	4,20
					Mittel:	4,56

Versuch 45

T = 130°C 1,656 mm NO 0,711 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	NO_2 Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	2,367					
4	1,799	0,568	0,114	0,714	0,649	
5	1,481	0,886	0,177	0,537	0,561	3,90
5,5	1,380	0,987	0,197	0,454	0,524	3,70
6	1,291	1,076	0,215	0,416	0,505	4,12
7	1,137	1,230	0,246	0,367	0,481	4,79
9	0,954	1,413	0,283	0,299	0,447	4,63
11	0,852	1,515	0,303	0,242	0,418	4,08
15	0,728	1,639	0,328	0,197	0,396	4,07
19,5	0,638	1,729	0,346	0,154	0,374	4,51
29	0,539	1,828	0,366	0,116	0,355	4,40
					Mittel:	4,25

Versuch 46

T = -130°C 2,129 mm NO 0,468 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	NO_2 Mittel	O_2 Mittel	$k_p \cdot 10$
0	2,597					
4	1,925	0,672	0,134	0,931	0,401	
4,5	1,735	0,862	0,172	0,759	0,315	4,18
5	1,598	0,999	0,200	0,693	0,282	4,13
5,5	1,497	1,100	0,220	0,645	0,258	3,73
6	1,413	1,184	0,237	0,608	0,240	3,83
7	1,274	1,323	0,265	0,558	0,217	4,14
9,5	1,026	1,571	0,314	0,481	0,179	4,73
12	0,901	1,696	0,339	0,412	0,142	4,15
15	0,802	1,795	0,359	0,367	0,119	4,16
20	0,697	1,900	0,380	0,326	0,099	4,00
30	0,575	2,022	0,404	0,281	0,076	4,00
					Mittel:	4,11

Versuch 48

T = -130°C 2,178 mm NO 0,407 mm O_2

t	P	ΔP	ΔP korr.	$\frac{NO}{2}$Mittel	O_2Mittel	$k_p \cdot 10$
0	2,585					
4	1,933	0,652	0,130	0,959	0,342	
4,5	1,745	0,840	0,168	0,791	0,258	4,72
5	1,610	0,975	0,195	0,726	0,226	4,54
5,5	1,512	1,073	0,215	0,679	0,202	4,29
6	1,433	1,152	0,230	0,644	0,185	3,91
7	1,302	1,283	0,257	0,602	0,164	4,54
9,5	1,099	1,486	0,297	0,535	0,130	4,30
12	0,986	1,599	0,320	0,472	0,099	4,17
16,5	0,857	1,728	0,346	0,423	0,074	4,35
22,5	0,755	1,830	0,366	0,377	0,051	4,60
					Mittel:	4,38

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

In der folgenden Tabelle steht in der ersten Spalte die absolute Temperatur, in der zweiten der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten k_p, in der dritten die darauf berechnete Konstante k_c (Konzentration in Mol/Liter, Zeit in Minuten). Mit Hilfe der Kurve, die man erhält, wenn man log k_c gegen 1/T aufträgt, kann man die Konstanten abgleichen. Diese abgeglichenen Konstanten sind in Spalte vier zusammengestellt. In der letzten Spalte befinden sich die Werte des darauf berechneten Temperaturkoeffizienten.

Tabelle der Ergebnisse

T	k_p	$k_c \cdot 10^{-6}$	$k_c \cdot 10^{-6}$ abgegl.	Temp.-Koeff.
143	$4,47 \cdot 10^{-1}$	35,6	32,4	0,722
169	$1,25 \cdot 10^{-1}$	13,9	13,9	0,796
195	$4,18 \cdot 10^{-2}$	6,19	7,67	0,849
238	$1,67 \cdot 10^{-2}$	3,68	3,80	0,886
254	$1,25 \cdot 10^{-2}$	3,14	3,02	0,905
273	$8,61 \cdot 10^{-3}$	2,50	2,50	

Diskussion der Ergebnisse

Es sollen zunächst die Vorgänge kurz besprochen werden, die sich an die Reaktion im Gasraum anschliessen. Reagiert Stickoxyd mit Sauerstoff in der Form $2NO + O_2$, so können primär ein Molekül N_2O_4 oder zwei Moleküle NO_2 gebildet werden. Die Bildung von NO_2 müsste man erwarten, falls das gebildete Quasimolekül N_2O_4 gleich bei der Reaktion zerfällt. Da aber über die Lebensdauer solcher Moleküle, wenigstens sobald die Struktur kompliziert ist (viele Freiheitsgrade), wenig bekannt ist, so wäre vielleicht auch die Bildung von N_2O_4 möglich. Bei Temperaturen, die so hoch sind, dass sich nichts kondensieren kann, hat man auf jeden Fall das bekannte $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$- Gleichgewicht im Gasraum. Dasselbe gilt für die Temperatur -78°C, bei der der grösste Teil des gebildeten Oxyds an der Wand kondensiert ist, unabhängig davon, ob sich N_2O_4 oder NO_2 primär bildet und demgemäss zunächst NO_2 oder N_2O_4 an die Wand gelangt.

Das Stickoxyd hat nun die Möglichkeit, mit NO_2 bzw. N_2O_4 zu N_2O_3 zusammenzutreten. Das Gleichgewicht liegt aber bei dieser Temperatur und den angewendeten kleinen Drucken noch weitgehend auf der Zerfallseite. Die Gleichgewichtskonzentration des N_2O_3 ist auf jeden Fall so klein, dass die kinetischen Messungen bei -78°C nicht beeinträchtigt werden. Der Dampfdruck des festen N_2O_3 ist noch so gross, dass keine Kondensation auftreten kann.[6])

Bei -104°C ist es, wie schon angegeben, dann so, dass alles NO_2 als N_2O_3 ausfriert. Dies verlangt anzunehmen, dass alles gebildete NO_2 als NO_2 und nicht als N_2O_4 an die Wand geht. Eine N_2O_4-Bildung aus NO_2 im Gasraum tritt zunächst während der Reaktion wegen des geringen Totaldrucks und der kleinen NO_2-Konzentration nicht auf. Wegen des im Vergleich zu NO_2 sehr grossen NO-Drucks wird alles an der Wand befindliche NO_2 Gelegenheit haben, mit NO zusammenzustossen und N_2O_3 zu bilden.

(N_2O_4 + NO dürfte wohl nicht zu N_2O_3 + NO führen, da das Gleichgewicht sehr weitgehend beim N_2O_4 liegt. Dies ist auch der Grund, anzunehmen, dass zunächst nur NO_2 an der Wand ist.)

Der N_2O_3-Dampfdruck ist nun offenbar unterhalb von -104°C so klein, dass er, solange noch genügend NO vorhanden ist, unterhalb der Gleichgewichtskonzentration des N_2O_3 im Gasraum liegt. Das ist praktisch immer solange der Fall, wie die Reaktion verfolgt wurde.

Sobald natürlich wenig NO vorhanden, bzw. ein grosser Ueberschuss an Sauerstoff da ist, wird eine Umwandlung des N_2O_3 in N_2O_4 einsetzen, jedoch kann die Reaktion $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ sehr langsam vonstatten gehen. Quantitativ kann man über die Geschwindigkeit dieser Reaktion nichts genaueres aussagen.

Diese Annahme ist übrigens durch folgenden Versuch sehr wahrscheinlich gemacht. Es wurde ein $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ Gemisch dargestellt durch Mischen von Stickoxyd und Sauerstoff mit etwas Sauerstoffüberschuss. Die angewendeten Drucke waren etwa 100 mm Hg von jedem

6) Quantitative Angaben über die Lage der Gleichgewichte kann man leider nicht machen, da die einzigen Messungen, die vorliegen (Abel u.Proisl, Z.Elektrochem.(1930)), bei +8 und +35°C gemacht worden sind und eine Extrapolation über ein derart grosses Temperaturgebiet nicht möglich ist.

Gas. Dieses Gasgemisch wurde dann auf -78°C abgekühlt, wobei das N_2O_4 in weissen Kristallen ausfror. Der Sauerstoffüberschuss wurde dann abgepumpt. Wenn dann etwa 65 mm Hg Stickoxyd hinzugegeben wurden, so bildete sich unter diesen Druckverhältnissen bereits bei -78°C N_2O_3, was man daran sieht, dass erstens die weissen Kristalle in eine grüne Flüssigkeit übergehen und zweitens eine Druckabnahme stattfindet. Wenn man dann, nachdem dieses vor sich gegangen ist, wieder Sauerstoff hinzugibt, so tritt ganz langsam eine Bildung von N_2O_4 ein. Mit einem ausserordentlich langsam verlaufenden Druckabfall verbunden, bilden sich wieder weisse Kristalle. Dies langsame Fortschreiten der Reaktion kann natürlich daran liegen, dass man kein reines N_2O_3 hat, sondern eine Lösung von N_2O_4 in N_2O_3, sodass dessen Dampfdruck sehr stark erniedrigt ist.

Die N_2O_4-Bildung bei Temperaturen bis -78°C und die N_2O_3 - Bildung unterhalb von -104°C lässt sich also ohne Schwierigkeit deuten.

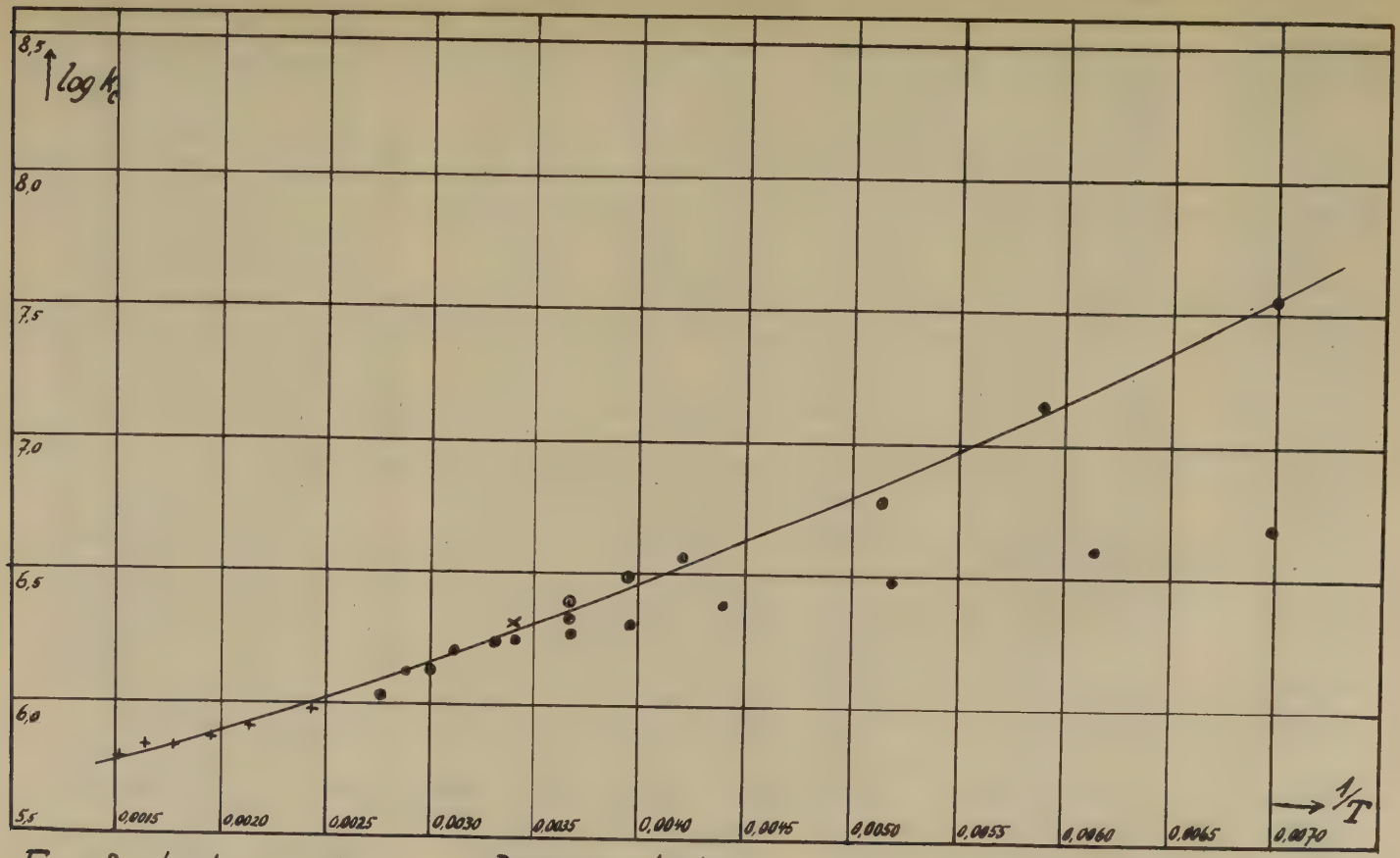
Wie bereits aus den oben angegebenen Versuchen hervorgeht, steigt die Konstante mit sinkender Temperatur weiter an und der Temperaturkoeffizient wird kleiner. Trägt man die Logarithmen der erhaltenen Konstanten gegen 1/T auf, so erhält man die Kurve der Figur 2. Es sind in diese Darstellung auch alle anderen bisher gemessenen Konstanten eingetragen. Und zwar sind die Konstanten von Bodenstein und Lindner [7] durch + dargestellt, die von Bodenstein und Wachenheim [8] durch ⊕, die von Kornfeld und Klingler [9] durch ×, die von Briner, Pfeiffer und Malet [10] durch ●, und schliesslich unsere Werte durch ⊙. Man sieht, dass die von uns erhaltenen Werte sich verhältnismässig gut an die von Bodenstein und Wachenheim anschliessen. Auch die Konstante von Kornfeld und Klingler, die die Reaktion bei 20°C untersucht haben, liegt gut auf der Kurve. Dagegen fallen die Werte von Briner vollkommen heraus. Bei -130°C ist z.B. die Konstante von Briner 7 mal kleiner, auch der Gang des Temperaturkoeffizienten ist ein ganz anderer.

Die Ursache dieser grossen Diskrepanz kann ohne weiteres nicht entschieden werden. Entweder, da bei uns Messfehler so gut wie ausgeschlossen sind, liegt es an Mängeln der Briner'schen Versuchsanordnung. Vielleicht ist es auch ein Einfluss des hohen Totaldrucks, den Briner stets anwendet, obwohl das nicht sehr wahrscheinlich ist.

Eine Theorie der trimolekularen Reaktionen ist kürzlich von Kassel [11] entwickelt worden. Kassel nimmt an, dass sich assoziierte Moleküle bzw. Molekülpaare bilden, wobei es offen bleibt, ob es sich dabei um chemische Verbindungen handelt oder nicht. Zwischen den Molekülen wirken intramolekulare Kräfte, deren Auswirkung temperaturabhängig ist. Nach der Kassel'schen Theorie ist ein Temperaturkoeffizient kleiner als eins unter gewissen Bedingungen möglich, wenn nämlich der Stoss zwischen dem Paar und dem dritten Körper keine Aktivierungswärme benötigt. Kassel erhält

---

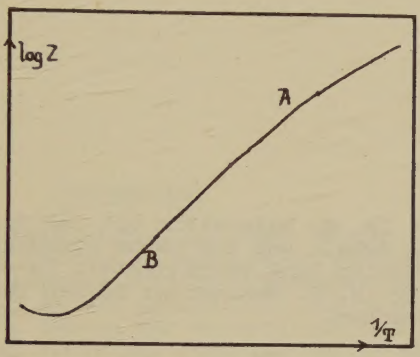
7) Bodenstein u. Lindner, loc. cit.
8) Bodenstein u. Wachenheim, loc. cit.
9) Kornfeld u. Klingler, Z.phys. Chem. B 4, 37, (1929)
10) Briner, Pfeiffer u. Malet, loc. cit.
11) Kassel, Theory of trimolecular reactions, Journal of physical chemistry, August 1930



Figur 2. log k_c gegen $\frac{1}{T}$

+ Bodenstein u. Lindner
⊕ Bodenstein u. Wachenheim
× Kornfeld u. Klingler
● Briner, Pfeiffer, Malet
⊙ Von uns erhaltene Werte.

auf Grund seiner Theorie für den Temperaturkoeffizienten eine Kurve, die in Figur 3 dargestellt ist. (Z ist die Stosszahl). Die Zahlen, die Kassel für



Figur 3

die Kräfte angibt, sind leider sehr wenig fundiert, und die Absolutwerte haben daher keine grosse Bedeutung. Unsere Versuche können die Richtigkeit der Kassel'schen Theorie nicht entscheiden. Kassel nimmt an, dass bei Temperaturen, die hoch genug liegen, d.h. etwa bei 600°C, der Temperaturkoeffizient der Reaktion größer als einswerden muss. Die experimentelle Prüfung dieses Gebietes scheitert daran, dass der Stickstoffdioxydzerfall bei den in Frage kommenden Temperaturen schon zu stark ist. Das andere Kurvenstück bei ganz tiefen Temperaturen konnten wir nicht erreichen, da, wie bereits bemerkt, die Geschwindigkeit zu gross wird, um noch messbar verfolgt zu werden. Es ist nun durchaus möglich,dass unsere Versuche auf dem geraden Teil der Kurve, etwa zwischen den Punkten A und B, liegen.

Nach Kassel müsste die Reaktion durch hohen Sauerstoffdruck und eventuell auch durch Fremdgase gehemmt werden. Versuche dieser Art sind von uns noch nicht ausgeführt, aber in Vorbereitung. Auch das eventuelle Auftreten eines Zwischenprodukts (NO_3) soll noch einmal untersucht werden, obwohl dies ausserordentlich unwahrscheinlich ist [12]. Eine genauere Diskussion dieses Problems soll erst nach Abschluss dieser Versuche gegeben werden.

12) Schumacher u. Sprenger, Z.angew. Chem. 42, 697 (1929)

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein bin ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für seine ständige Unterstützung und Förderung zu grösstem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. H.-J. Schumacher meinen Dank für sein stetes Interesse aussprechen.

Lebenslauf

Am 21. Februar 1909 wurde ich, Franz Matthes, als Sohn des Stadtinspektors Hugo Matthes in Güstrow in Mecklenburg geboren. Von Ostern 1915 an besuchte ich die Hohenzollern-Oberrealschule in Berlin-Schöneberg, wo ich Ostern 1927 die Reifeprüfung bestand. Dann studierte ich an der Universität Berlin Chemie und bestand dort 1929 das erste und 1930 das zweite chemische Verbandsexamen. Von Februar 1931 bis Februar 1933 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Bodenstein im Physikalisch-Chemischen Institut an meiner Dissertation.